

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-045074
 (43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl. C23C 16/50
 H01L 21/205
 H01L 21/31
 H05H 1/46

(21)Application number : 10-210513

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 27.07.1998

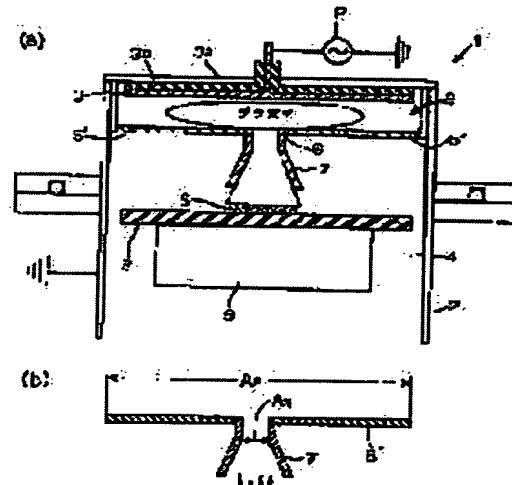
(72)Inventor : MIZUKAMI HIROYUKI
 KOUSHIRI MASAYUKI
 ISHIDA KOICHI

(54) SURFACE TREATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treating device capable of forming a film high in quality at a high speed by preventing the film quality from being deteriorated due to the collision of charged particles.

SOLUTION: The casing 2 of a surface treating device 1 is formed into two chambers of a plasma generating chamber 3 provided with plasma generating electrodes 5 and 5' and a substrate treating chamber 4 provided with a substrate supporting stand 8. A plasma blow-off port 6 is formed on the electrode 5' constituting the bulkhead of both chambers 3 and 4, and both chambers 3 and 4 are communicated. The nozzle shape of the plasma blow-off port 6 is set to the minimum cross-sectional area A_n of the blow-off port/the maximum cross-sectional area A_p of the plasma generating chamber $\leq 1/2$, the surface temp. of a substrate S is set to 100 to 550° C, and the pressure in the substrate treating chamber 4 is set to 0.01 to 3 Torr.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-45074

(P2000-45074A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51)Int.Cl.⁷

C 23 C 16/50
H 01 L 21/205
21/31
H 05 H 1/46

識別記号

F I
C 23 C 16/50
H 01 L 21/205
21/31
H 05 H 1/46

テマコト⁷(参考)
4 K 0 3 0
5 F 0 4 5
C
M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-210513

(22)出願日 平成10年7月27日 (1998.7.27)

(71)出願人 000001236

株式会社小松製作所
東京都港区赤坂二丁目3番6号

(72)発明者 水上 裕之

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内

(72)発明者 高尻 雅之

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内

(74)代理人 100091948

弁理士 野口 武男

最終頁に続く

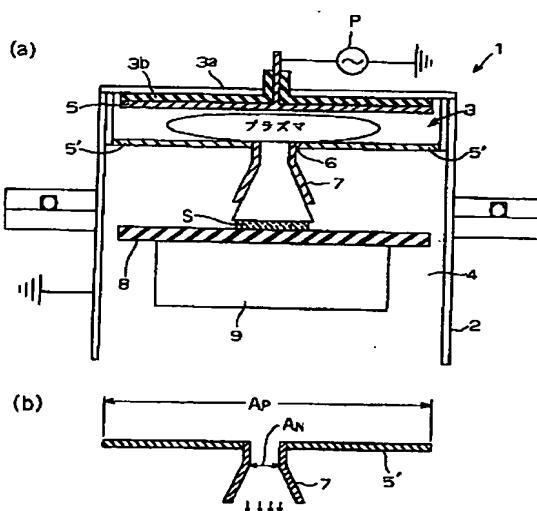
(54)【発明の名称】 表面処理方法

(57)【要約】

【課題】荷電粒子の衝突による膜質の劣化を防止し、高
速且つ高品質に成膜可能な表面処理装置を提供する。

【解決手段】表面処理装置(1)のケーシング(2)はプラ
ズマ発生電極(5, 5')を備えたプラズマ発生室(3)と、
基板支持台(8)を備えた基板処理室(4)との二室に画成
されている。前記両室(3, 4)の隔壁を構成する電極
(5')にはプラズマ吹出口(6)が形成されており、両室
(3, 4)が連通される。このプラズマ吹出口(6)とのノズ
ル形状は、同吹出口の最小断面積 A_n / 前記プラズマ発
生室の最大断面積 $A_p \leq 1/2$ に設定し、前記基板の表
面温度を $100 \sim 550^\circ\text{C}$ に、前記基板処理室(4)の圧
力を $0.01 \sim 3 \text{ torr}$ に設定している。

1 表面処理装置
2 ケーシング
3 プラズマ発生室
3a 上壁
3b 隔離体
4 基板処理室
5, 5' プラズマ発生電極
6 プラズマ吹出口
7 ノズル体
8 基板支持台
9 ヒータ
S 基板
P 高周波電源



本発明の表面処理方法を実施するのに好適な表面処理装置の概略図

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケーシングがプラズマ発生電極を備えたプラズマ発生室と、基板支持台を備えた基板処理室との2室に画成され、同基板処理室はプラズマ吹出口を介して前記プラズマ発生室と連通されてなる表面処理装置を使用し、前記プラズマ発生電極によりプラズマを発生させて原料ガスをプラズマ化し、前記基板支持台上に載置された基板表面にプラズマ処理する表面処理方法であって、前記表面処理装置の前記プラズマ吹出口のノズル形状を、同吹出口の最小断面積が A_n 、前記プラズマ発生室の最大断面積が A_p であるとき、 $A_n / A_p \leq 1/2$ に設定すること、及び、

前記基板の表面温度を100～550℃に設定すること、を含んでなることを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】 前記基板の表面温度を150～500℃に設定してなる請求項1記載の表面処理方法。

【請求項3】 前記基板処理室の圧力を0.01～3torrに設定してなる請求項1又は2記載の表面処理方法。

【請求項4】 前記基板処理室の圧力を0.05～1torrに設定してなる請求項3記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は基板への各種表面処理、特に基板への成膜処理に適した表面処理装置に関し、更に詳しくは、高品質で高速に成膜が可能な表面処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の平行平板型プラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)装置は、ケーシング内に一対の平板状のプラズマ発生電極が平行に対向して設けられている。前記プラズマ発生電極のうち、一方の電極は基板支持台としての機能を兼ね備えており、更に、同装置は基板の温度を、気相成長に適した温度に調整するためにヒータが設けられている。前記一方の電極に基板を載置した状態で、両プラズマ発生電極間に高周波数の電源(13.56MHzの電源)による電圧が印加されると、これら電極間で放電が行われる。この放電によりプラズマが発生し、原料ガス、例えばモノシリランガスがプラズマ化され、前記基板表面にシリコン膜が形成される。

【0003】かかる従来の平行平板型のプラズマCVD装置にあっては、基板を載置する平板状の前記プラズマ発生電極の面積を大きくすることで、大面積の基板を一度の成膜処理で成膜することができるといった利点を有している。しかしながら、従来の平行平板型のプラズマCVD装置にあっては、両プラズマ発生電極によりプラズマ化された原料ガスは成膜ガス処理室内に均一に拡散され、その一部が前記電極上に載置された基板の成膜に

寄与するだけである。このため原料ガスの利用効率が低く、例えばアモルファシリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜を基板上に成膜しようとする場合、成膜速度が0.01μm/分程度と、投入電力が大きいにもかかわらず、成膜速度は遅い。そのため太陽電池などの比較的膜厚の厚い半導体デバイスを製作するには、更に長時間を要し、低スループット、高コストの主要因となっていた。

【0004】そこで、成膜速度を上げるために、高周波電源による投入電力を増大させることも考えられる。しかしながら、両プラズマ発生電極間には当然に電流が流れしており、この電流の大きさに応じてプラズマ内の荷電粒子が加速される。この加速された荷電粒子は電極間に配された基板に直接衝突し、基板はこの荷電粒子の衝突によるダメージで、膜質の劣化を来す。かかる荷電粒子の衝突数は投入電力の増大に伴って増加し、同荷電粒子の衝突ダメージによる膜質の劣化も著しくなる。更には高周波電源による高周波電力の増大に伴い、気相中で微粉末が多量に発生することになり、微粉末による膜質の劣化も飛躍的に増大することとなる。

【0005】従って、従来の平行平板型のプラズマCVD装置にあっては、こうした荷電粒子の衝突によるダメージや微粉末による膜質の劣化を避けるために、投入電力(投入パワー)を抑え、電流を少なくせざるを得ない。即ち、実質的には投入電力、電流の上限値が存在し、成膜速度を一定レベル以上に高めることができなかった。

【0006】これに対して、例えば特開昭63-255373号公報に開示されている反応装置は、ケーシングが高周波電源に接続された対向する一対のプラズマ発生電極と絶縁壁とにより囲まれたプラズマ発生室と基板処理室との2室に画成されている。前記プラズマ発生室には原料ガス導入口が設けられ、一方の前記プラズマ発生電極の中心に、前記プラズマ発生室から前記基板処理室に連通する開口が形成されている。また、前記基板処理室の前記開口に対向する位置には、基板が支持されている。

【0007】前記反応装置では前記一対のプラズマ発生電極に高周波電源により高周波電力を投入すると、両電極間でプラズマが発生し、前記プラズマ発生室内に導入された原料ガスがプラズマ化される。このとき、プラズマ発生室よりも基板処理室を低圧にすることで、プラズマがジェット流となって前記電極に形成された開口から前記処理室へと噴き出し、同開口に対向して支持された基板上に導かれる。同装置では更に、前記開口から基板まで間にプラズマ流と平行な磁場を付与することで、プラズマ流が更に集束されて基板に導かれる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 このようにプラズマ流を基板に向けて積極的に吹き付ける反応装置では、投入

電力を増大させることなく、成膜速度を高めることができる。更には、成膜速度が高まるにもかかわらず、薄膜の結晶化も促進され、従来よりも速い成膜速度で高品質の薄膜を形成することができる。とはいっても、薄膜の品質向上及び成膜速度の高速化は更なる課題として求められている。本発明はかかる要求に対応すべくなされたものであり、成膜処理やエッティング処理などの表面処理を更に高速で行うことができ、且つ高品質な製品を得ることのできる表面処理方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用効果】本発明者らが鋭意検討を行ったところ、プラズマ発生室と基板処理室とが二室に画成され、プラズマ発生電極と基板表面との距離が3～150mmである表面処理装置では、プラズマ吹出口の開口面積、基板表面温度、基板処理室の圧力などの条件が、表面処理後の基板の品質及び処理速度を左右することがわかった。そのため、製品の品質及び処理速度を向上させるべく、多数の実験を行い、本発明に至ったものである。

【0010】即ち、本発明は、ケーシングがプラズマ発生電極を備えたプラズマ発生室と、基板支持台を備えた基板処理室との二室に画成され、同基板処理室はプラズマ吹出口を介して前記プラズマ発生室と連通されてなる表面処理装置を使用し、前記プラズマ発生電極によりプラズマを発生させて原料ガスをプラズマ化し、前記基板支持台上に載置された基板表面にプラズマ処理する表面処理方法であって、前記表面処理装置の前記プラズマ吹出口のノズル形状を、同吹出口の最小断面積が A_n 、前記プラズマ発生室の最大断面積が A_p であるとき、 $A_n/A_p \leq 1/2$ に設定すること、及び、前記基板の表面温度を100～550℃に設定すること、を含んでなることを特徴とする表面処理方法を主要な構成としている。

【0011】プラズマ発生室と基板処理室との二室に画成し、例えばプラズマ発生室のプラズマをプラズマ吹出口から基板に向けて吹きつけ、成膜処理を施した場合、成膜速度も高まり、更には結晶化も促進されるため、均一の高品質な膜質をもつ薄膜が高速で形成される。また、本発明では、 $A_n/A_p \leq 1/2$ に設定すると共に前記基板の表面温度を100～550℃に設定することにより、薄膜の結晶性、光電特性が更に向上する。好ましくは、前記表面温度を150～500℃に設定する。

【0012】更に、前記基板処理室の圧力を0.01～3torrに設定することが好ましく、その場合には、薄膜の結晶性、光電特性、並びに成膜速度が著しく向上する。また、前記圧力を0.05～1torrに設定することがより好ましい。

【0013】なお、上述の成膜処理の他に、表面処理としてエッティング処理を施す場合にも、上述の条件とする

10

ことでその処理速度が高速化されると共に得られた製品の品質も向上するものである。但し、エッティング処理を施す際には、上述の条件の他にエッティング条件が適宜、付加される場合がある。

【0014】また、前記基板としてはガラス、有機フィルム、或いはSUS等の金属を使用することができる。さらに本発明の装置はエッティング等の表面処理にも使用できるが、前記基板表面に多結晶シリコンやアモルファスシリコンなどの薄膜を形成する際に特に好適に使用される。

【0015】前記プラズマ発生電極には直流電源又は高周波電源を接続して直流～高周波電圧まで印加することができるが、特に高周波電力が投入されることが好ましい。なお、この投入電力は5～500Wであることが望ましい。

【0016】更に、本発明では前記プラズマ吹出口の数は1に限定されるものではなく、複数のプラズマ吹出口を形成することも可能である。その場合に、最小断面積 A_n は各吹出口における最小断面積の和である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、本発明の表面処理方法を実施するに際して好適な表面処理装置について図面を参照して具体的に説明する。図1は本発明の表面処理方法を実施するのに好適な表面処理装置1の概略図である。同装置1は外気と遮断され、接地されたケーシング2が、プラズマ発生室3と基板処理室4との2室に画成されている。前記プラズマ発生室3は図示せぬ原料ガス導入口を備えており、モノシリコン等の原料ガスが導入される。また、前記原料ガス導入口からは、プラズマの発生を促進すると共にプラズマを安定化し、且つ原料ガスを基板Sまで搬送するためのキャリアガスが、前記原料ガスに混合されて導入される。なお、キャリアガス専用の導入口を別途設けてよい。

【0018】更に同プラズマ発生室3内には高周波電源Pに接続された一对の板状プラズマ発生電極5, 5'が配されている。一对の電極5, 5'のうち一方の電極5は前記プラズマ発生室3の上壁3aに絶縁体3bを介して取り付けられており、他方の電極5'は前記基板処理室4との隔壁を構成している。隔壁を構成する前記他方の電極5'の中心にはプラズマ吹出口6が形成されており、同プラズマ吹出口6を介して前記プラズマ発生室3と基板処理室4とが連通されている。

【0019】更に、前記プラズマ吹出口6には、上流側が円筒形状をなし下流側は前記基板処理室4に向けて拡径する載頭円錐形状をなすノズル体7が取り付けられている。前記ノズル体7の最小断面積、即ち、円筒形状部分の断面積を A_n とし、前記プラズマ発生室4の最大断面積を A_p としたとき、 $A_n/A_p \leq 1/2$ となっている。

20

30

40

40

50

【0020】前記基板処置室4内には前記プラズマ吹出口6に対向する位置に基板支持台8が配されている。この基板支持台8上に載置された基板Sの表面と隔壁を構成する前記プラズマ発生電極5'との間の距離は3~150mmである。前記支持台8の下方にはヒータ9が備えられており、前記基板支持台8上に載置された基板Sの温度を、気相成長に適した温度に調整する。なお、前記基板処理室4は図示せぬバルブ、圧力調整弁及び真空ポンプにより、室圧が調整される。

【0021】前記一対のプラズマ発生電極5, 5'に高周波電源Pにより高周波電力を投入すると、前記電極5, 5'間で放電が起り、前記プラズマ発生室3内にプラズマが発生する。そのプラズマにより、同プラズマ発生室3内に導入されたモノシランガス等の原料ガス及びキャリアガスがプラズマ化される。このとき、前記基板処理室4は室圧が前記プラズマ発生室3よりも低圧に調整されているため、同プラズマ発生室3内のプラズマは、前記プラズマ吹出口6に取り付けられたノズル体7からジェット流となって前記基板処理室4内へと噴出する。このとき、前記ジェット流は、前記ノズル体7により基板Sに向けて所望の角度で積極的且つ確実に案内される。このプラズマのジェット流により前記処理室4内の基板S表面がプラズマ処理され、同基板4の表面に薄膜が形成される。

【0022】以下、上述の表面処理装置1を用いた本発明の表面処理方法について、実施例及び比較例を参考して説明する。なお、以下の全ての実施例及び比較例において、原料ガスであるモノシランガスを流量7sccm*

*で導入し、キャリアガスである水素ガスを流量70sccmで導入した。また、前記プラズマ発生室3と基板処理室4との隔壁を構成する前記プラズマ発生電極5'に基板S表面との間隔は25mmとし、前記プラズマ発生電極5, 5'には30Wの高周波電力を投入した。

【0023】また、各実施例及び比較例では結晶性及び光電特性について評価した。その評価方法は以下のとおりである。

<結晶性>レーザラマン分光法により、非晶質性をあらわす480cm⁻¹のTOフォノンと、結晶性をあらわす520cm⁻¹のTOフォノンの強度比から結晶化率を求めた。また、X線解析法によっても結晶性を評価し、それら両方の結果を総合し、結晶性として○、△、×で評価した。

<光電特性>いわゆる、コプラナー(coplaner)型のアルミ電極により、暗伝導度と光伝導度とを測定し、○、△、×で評価した。なお光伝導度は、AM1.5、100mW/cm²の光源の光を照射し、電圧・電流特性を調べて抵抗を測定した。

【0024】(実施例1~5及び比較例1, 2)基板処理室4の圧力を0.5torrとし、基板Sの表面温度を250℃に設定して、プラズマ吹出口6の最小断面積An/前記プラズマ発生室4の最大断面積Apの値を1~1/10000まで変化させて結晶性及び光電特性について評価した。その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

| | An/Ap | 結晶性 | 光電特性 |
|--------------------------|---------|-----|------|
| 比較例1 2 | 1/1 | × | ○ |
| | 1/1.5 | × | ○ |
| 実施例1 2 3 4 5 | 1/2 | ○ | ○ |
| | 1/10 | ○ | ○ |
| | 1/100 | ○ | ○ |
| | 1/1000 | ○ | ○ |
| | 1/10000 | ○ | ○ |

【0026】An/Apの値が1の比較例1では、基板Sの表面に形成された薄膜が非晶質となり、また、An/Apの値が1/1.5である比較例2では、前記薄膜の結晶性がくずれたものであった。An/Apの値が1/2以下の実施例1~5は全て、結晶性の良好な薄膜が形成されていた。また、光電特性についてみても、これらの実施例1~5は優れたものであった。

【0027】(実施例6~12及び比較例3, 4)基板処理室4の圧力を0.5torr、An/Apの値を1/100として、基板Sの表面温度を25~600℃まで変化させて、成膜速度、結晶性及び光電特性について評価した。その結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

| | 基板表面温度 | 結晶性 | 光電特性 |
|------|--------|-----|------|
| 比較例3 | 25°C | × | × |
| 実施例6 | 100°C | △ | △ |
| 7 | 150°C | ○ | ○ |
| 8 | 200°C | ○ | ○ |
| 9 | 300°C | ○ | ○ |
| 10 | 400°C | ○ | ○ |
| 11 | 500°C | ○ | ○ |
| 12 | 550°C | ○ | △ |
| 比較例4 | 600°C | ○ | × |

【0029】実施例6～12及び比較例3、4はいずれも成膜速度が60 Å/sであり、成膜速度は基板Sの表面温度に依存しないことがわかった。しかしながら、表2からもわかるように、前記表面温度は結晶性及び光電特性に大きく関与している。表面温度が100°C未満であると基板Sの表面に形成された薄膜は非晶質となり、表面温度が100°C付近で結晶化が始まる。更に150°C以上になると優れた結晶性が得られた。また、光電特性についてみると、表面温度が100°C未満の場合と、550°Cより高い温度の場合には、光電特性を示さなか

*った。結晶性及び光電特性の双方に鑑み、基板Sの表面温度は100～550°Cであり、更には150～500°Cであることが好ましい。

【0030】(実施例13～18及び比較例5)基板Sの表面温度を250°C、An/Apの値を1/100として、基板処理室4の圧力を0.01～5 torrまで変化させて、成膜速度、結晶性及び光電特性について評価した。その結果を表3に示す。

【0031】
【表3】

| | 基板処理室圧力 (torr) | 成膜速度 (Å/s) | 結晶性 | 光電特性 |
|-------|-------------------|---------------|-----|------|
| 実施例13 | 0.01 | 3 | ○ | △ |
| 14 | 0.05 | 15 | ○ | ○ |
| 15 | 0.1 | 40 | ○ | ○ |
| 16 | 0.5 | 60 | ○ | ○ |
| 17 | 1 | 80 | ○ | ○ |
| 18 | 3 | 50 | △ | ○ |
| 比較例5 | 5 | 10 | × | △ |

【0032】基板処理室4の圧力が5 torrである比較例5は、成膜速度は10 Å/sとさほど高速ではないにも関わらず、基板表面に形成された薄膜はアモルファスとなり、結晶性に劣るものであった。一方、前記圧力が0.01～3 torrの実施例13～18は、いずれも結晶性及び光電特性が良好であった。更に、前記圧力が0.01～1 torrまでは、同圧力が高くなるにつれて成膜速度が速くなり、前記圧力が1 torrを越えると成膜速度が遅くなる。結晶性及び光電特性の点からは前記圧力は0.01～3 torrに設定することが好ましいが、更に成膜速度について考慮した場合には、前記圧力を0.05～3 torrとすることが望ましい。

【図面の簡単な説明】

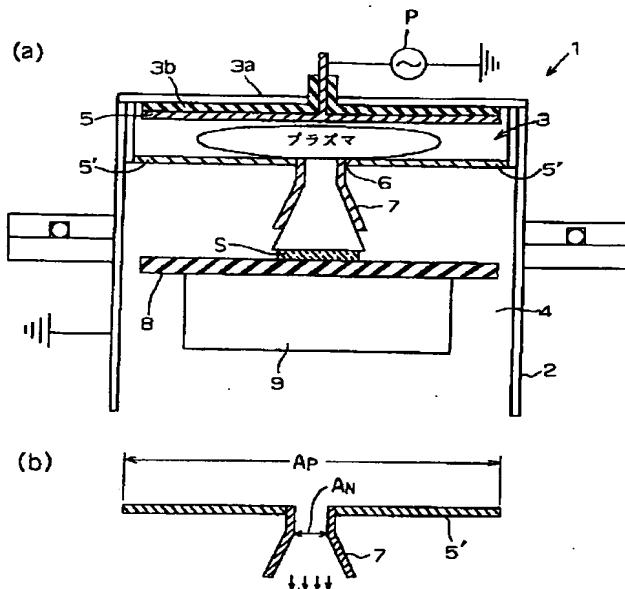
【図1】本発明の表面処理方法を実施するのに好適な表面処理装置の概略図である。

【符号の説明】

| | | |
|----|-------|----------|
| 40 | 1 | 表面処理装置 |
| | 2 | ケーシング |
| | 3 | プラズマ発生室 |
| | 3 a | 上壁 |
| | 3 b | 絶縁体 |
| | 4 | 基板処理室 |
| | 5, 5' | プラズマ発生電極 |
| | 6 | プラズマ吹出口 |
| | 7 | ノズル体 |
| | 8 | 基板支持台 |
| | 9 | ヒータ |

【図1】

| | | | |
|-------|----------|---|---------|
| 1 | 表面処理装置 | 6 | プラズマ吹出口 |
| 2 | ケーシング | 7 | ノズル体 |
| 3 | プラズマ発生室 | 8 | 基板支持台 |
| 3a | 上壁 | 9 | ヒータ |
| 3b | 絶縁体 | S | 基板 |
| 4 | 基板処理室 | P | 高周波電源 |
| 5, 5' | プラズマ発生電極 | | |



本発明の表面処理方法を実施するのに好適な表面処理装置の概略図

フロントページの続き

(72)発明者 石田 晃一

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究本部内

F ターム(参考) 4K030 BA29 BA30 CA02 CA06 CA07
 EA05 FA03 JA09 JA10
 5F045 AA08 AB03 AC01 AD05 AD06
 AD07 AD08 AD09 AE17 AE19
 AE21 AF07 BB12 BB18 CA13
 DA65 DP03 EF01 EF02 EH13